

133. O. Doebner: Ueber Acetondibrenztraubensäure (Carbonyl dimethacrylsäure).

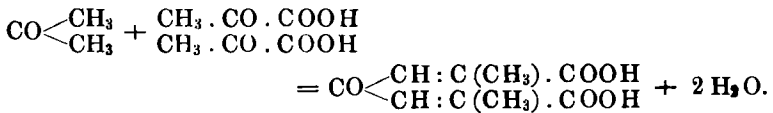
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 24. März.)

Die grosse Reactionsfähigkeit der Brenztraubensäure gegenüber Aldehyden gab Veranlassung, ihre Wirkung auf Ketone zu untersuchen. Es lassen sich verschiedene Arten der Condensation zwischen diesen Agentien in Betracht ziehen, indem entweder die Methylgruppe des Acetons mit der Carbonylgruppe der Brenztraubensäure oder umgekehrt die Methylgruppe der Brenztraubensäure mit der Carbonylgruppe des Acetons unter Abspaltung von Wasser in Wechselwirkung treten kann.

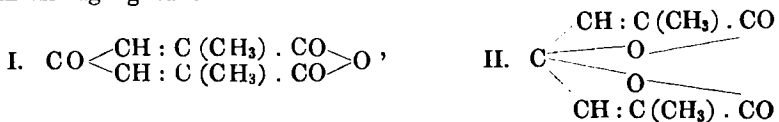
Es hat sich ergeben, dass bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als wasserentziehendes Agens die Reaction im ersteren Sinne verläuft, indem das Anhydrid einer Acetondibrenztraubensäure oder Carbonyldimethacrylsäure von der empirischen Formel $C_9H_8O_4$, nach der Gleichung $C_3H_6O + 2 C_3H_4O_3 = C_9H_8O_4 + 3 H_2O$ sich bildet.

Die Entstehung und die Structur der Säure erklärt die aufgelöste Bildungsgleichung:



Die Salze der Säure, in denen sie als zweibasisch fungirt, sind dieser Structur entsprechend nach der Formel $C_9H_8O_3Me_2$ zusammengesetzt. Indess wird sie durch Säuren aus diesen Salzen nicht als Säurehydrat, sondern nur als Anhydrid abgeschieden.

Als Ausdruck für die Structur des Anhydrides sind zwei Formeln in Erwägung zu ziehen:



Die erstere Formel lässt die Substanz als ein normales Säureanhydrid, allerdings mit einem Ring von sieben Kohlenstoffatomen, die zweite Formel als ein Dilacton erscheinen. Die nachfolgend beschriebenen Umwandlungsproducte des Anhydrids, beziehungsweise der Alkalisalze der Säure, lassen sich mit beiden Formeln in Einklang bringen.

Mit Phenylhydrazin bildet sie ein Diphenylhydrazid,



mit Hydroxylamin neben Kohlensäure ein Dioxim, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2(\text{:NOH})_2$, mit Ammoniak ein Diimid, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2(\text{:NH})_2$. Unter der Einwirkung von Natriumamalgam auf das Anhydrid entsteht eine Tetrahydroverbindung, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$, die Behandlung mit Brom liefert ein gut charakterisiertes Tetrabromid, $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_4$.

Darstellung des Säureanhydrids.

90 g Brenztraubensäure (2 Moleküle), 45 g Aceton (ca. 1 Molekül) werden in 120 g Eisessig gelöst, dazu 180 g concentrirte Schwefelsäure gesetzt, die Mischung im Oelbade etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf $105\text{--}110^\circ$ erhitzt, bis eine Probe, in Eiswasser gegossen und mit Aether extrahirt, an letzteren einen krystallinischen Körper abgibt. Ist dies der Fall, so wird das ganze Reactionsproduct auf etwa die 10-fache Menge Eis gegossen und im Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt. Hierbei scheidet sich bereits der grösste Theil des Säureanhydrids aus, welcher abfiltrirt wird. Durch Verdunsten der Aetherauszüge erhält man noch eine weitere Menge. Das krystallinische Rohproduct wird mit Aether ausgewaschen und aus etwa der 15-fachen Menge Weingeist mehrmals umkrystallisirt. Aus 90 g Brenztraubensäure werden etwa 7—8 g der reinen Substanz gewonnen. Das Anhydrid der Acetondibrenztraubensäure krystallisirt in viereckigen Tafeln vom Schmp. 166° und destillirt bei 20 mm Druck bei 234° ohne Zersetzung. Es ist in Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie in Benzol in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich, löslich in kaltem Eisessig, Chloroform, Methylal, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, sowie in Wasser. Von Natronlauge wird es leicht, von Natriumcarbonat schwieriger gelöst, aus diesen Lösungen durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung.

Die Analysen entsprechen der Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$.	Ber. C 60.00,	H 4.44.
	Gef. » 59.77, 59.44,	• 4.78, 4.92.

Salze der Acetondibrenztraubensäure.

Die Untersuchung der Salze lässt die Substanz als das Anhydrid einer zweibasischen Säure, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$, erscheinen. Der zweibasische Charakter wurde zunächst durch Titration festgestellt. Zu diesem Zwecke wurde das Säureanhydrid in heissem Weingeist gelöst, die Lösung mit Phenolphthalein versetzt und mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge im Ueberschuss vermischt, $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und heiss mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumsalzsäure zurücktitirt.

I. 0.2100 g Säureanhydrid gebrauchten 22.40 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge,

II. 0.2029 g gebrauchten 22.85 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge zur Sättigung.

Es ergaben sich daraus, bezogen auf $2 \text{ NaOH} = 80$, die Zahlen I. 185, II. 177.

Berechnet für $\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_4$.

180.

Das Natrium- und Kalium-Salz sind demnach entsprechend der Formel $\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_5 \text{Na}_2$ und $\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_5 \text{K}_2$ zusammengesetzt und leiten sich von der nur in Form ihres Anhydrids bekannten zweibasischen Acetondibrenztraubensäure, $\text{CO} \begin{cases} \text{CH} : \text{C} (\text{CH}_3) \cdot \text{COOH} \\ \text{CH} : \text{C} (\text{CH}_3) \cdot \text{COOH} \end{cases}$ ab.

Das Natriumsalz, $\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_5 \text{Na}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, wurde dargestellt durch Vermischen der alkoholischen Lösung des Säureanhydrids mit Natronlauge in berechneten Mengen und Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation. Dasselbe bildet farblose Tafeln und enthält im lufttrocknen Zustand 6 Moleküle Krystallwasser, das es theilweise schon im Exsiccator verliert, indem die an sich durchsichtigen Krystalle blind werden. Bei 120° giebt es das gesammte Krystallwasser ab; das entwässerte Salz zieht an der Luft Wasser an und zerfließt zu einer klebrigen Masse.

$\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_5 \text{Na}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Ber. $6 \text{H}_2\text{O}$ 30.86. Gef. $6 \text{H}_2\text{O}$ 31.73, 31.34.

$\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_5 \text{Na}_2$. Ber. Na 19.01. Gef. Na 18.95, 18.95.

Das Kaliumsalz, $\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_5 \text{K}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, in gleicher Weise wie das Natriumsalz dargestellt, bildet farblose Nadeln mit zwei Molekülen Krystallwasser, die es bei 130° abgiebt. Das Salz verwittert weniger leicht und ist luftbeständiger im wasserfreien Zustand, als das Natriumsalz.

$\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_5 \text{K}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. $2 \text{H}_2\text{O}$ 11.61. Gef. $2 \text{H}_2\text{O}$ 12.29, 12.47.

$\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_5 \text{K}_2$. Ber. K 28.47. Gef. K 28.45, 28.13.

Das Silbersalz, $\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_5 \text{Ag}_2$, wird durch Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Natriumsalzes als weisser, käsiger Niederschlag gewonnen, ist sehr lichtempfindlich, löslich in Ammoniak.

$\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_5 \text{Ag}_2$. Ber. Ag 52.43. Gef. Ag 52.43.

Das Kupfersalz wird aus der Lösung des Natriumsalzes durch Kupferacetat als grüner Niederschlag von nicht constanter Zusammensetzung gefällt.

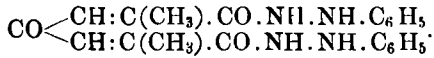
Der Aethylester der Acetondibrenztraubensäure, $\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_5 (\text{C}_2 \text{H}_5)_2$, wird erhalten durch etwa einstündiges Erwärmen des Säureanhydrids mit einer kalt gesättigten Lösung von Chlorwasserstoffgas in absolutem Alkohol. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt der Aether als farbloses Oel.

Phenylhydrazid, $\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_5 (\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5)_2$.

Lässt man eine wässrige Lösung (24 ccm) von 2 Mol. Phenylhydrazinchlorhydrat (4.8 g) und 1 Mol. des Kaliumsalzes (3 g) der Acetondibrenztraubensäure etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Tem-

peratur stehen, so scheidet sich das Phenylhydrazid als Oel aus. Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in wohl ausgebildeten, sternförmig gruppirten, orangeröthen Prismen vom Schmp. 206°.

Der Analyse zufolge ist der Körper nicht das Phenylhydrazon, sondern das Diphenylhydrazid der Acetondibrenztraubensäure,



Ber. C 66.66, H 5.82, N 14.81.

Gef. » 66.33, » 5.52, » 14.87.

Einwirkung des Hydroxylamins.

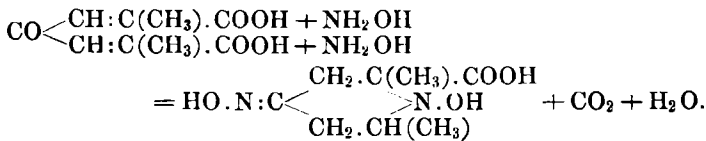
Mischt man 3 g des Kaliumsalzes der Acetondibrenztraubensäure (1 Mol.), gelöst in 24 ccm Wasser mit 4 g Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.), so beginnt, namentlich beim Erwärmen, in kurzer Zeit unter Entwicklung von Kohlensäure die Ausscheidung grosser, concentrisch gruppirter, farbloser Nadeln. Nach etwa 12-stündiger Einwirkung in der Kälte ist die Ausscheidung eine vollständige. Die Krystalle sind in Wasser, Alkohol, Aether und anderen Lösungsmitteln unlöslich. Dagegen lösen sie sich in Alkalicarbonaten schon in der Kälte auf; aus dieser Lösung wird die Substanz durch Essigsäure wieder gefällt. Mineralsäuren lösen sie auf. Sie hat demnach gleichzeitig den Charakter einer Säure und einer Base. Bei 209° schmilzt sie unter Zersetzung.

Die Analysen führen zu der unerwarteten Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 47.52, H 6.93, N 13.86.

Gef. » 47.25, 47.12, » 7.16, 7.12, » 13.81.

Die Bildung eines Körpers von der Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ wird durch die empirische Gleichung $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5\text{K}_2 + 2\text{N}_2\text{H}_3\text{O.HCl} = 2\text{ClK} + \text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ wiedergegeben. Diese Reaction wird am besten durch die Annahme erklärt, dass aus dem zunächst entstandenen Hydroxylaminsalz der Acetondibrenztraubensäure unter Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure und einem Molekül Wasser sowie unter Addition von Wasserstoff in Folge der reducirenden Wirkung des Hydroxylamins sich das Oxim einer *N*-Oxydimethylpiperidoncarbonsäure bildet:



Einwirkung des Ammoniaks.

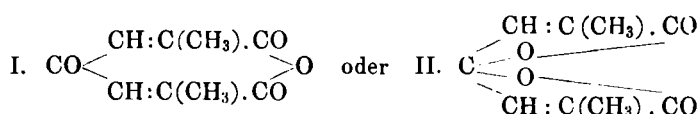
Wird das Anhydrid der Acetondibrenztraubensäure mit überschüssigem, wässrigem Ammoniak 5 Stunden auf 150° im Rohr er-

hitzt, so scheidet sich nach dem Erkalten ein farbloser, in Nadeln krystallisirter Körper ab, der in den verschiedensten Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, bei vorsichtigem Erhitzen bei etwa 280° sublimirt, über 300° sich zersetzt. In Säuren ist er in der Wärme löslich, beim Erhitzen mit Alkalien spaltet er Ammoniak ab. Der Analyse zu Folge ist die Substanz ein Diimid von der Formel $C_9H_{10}N_2O_2$, gebildet nach der Gleichung: $C_9H_8O_4 + 2NH_3 = C_9H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$.

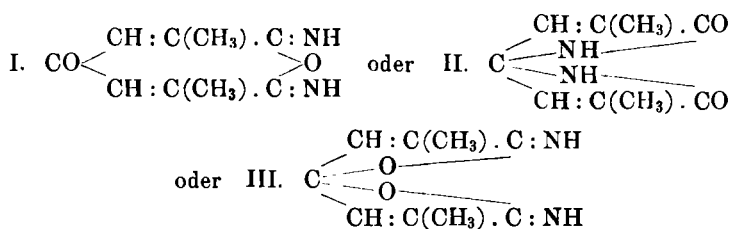
Ber. C 60.67, H 5.62, N 15.73.

Gef. » 60.42, » 5.84, » 15.74.

Die Structur des Diimids kann, je nachdem man dem Säureanhydrid die Formel



giebt, durch die Formeln



ausgedrückt werden. Von diesen Formeln hat die zweite die grösste Wahrscheinlichkeit für sich. Die Bildung eines Diimids spricht zugleich zu Gunsten der Dilactonformel (II) des Säureanhydrids, da die Formel I eher ein Monoimid, $\text{CO} \begin{array}{l} \text{CH:C(CH}_3\text{)CO} \\ \text{CH:C(CH}_3\text{)CO} \end{array} \text{NH}$, erwarten liesse.

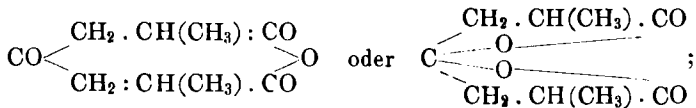
Hydroproduct (Acetondipropionsäureanhydrid).

Bei Einwirkung von Natriumamalgam nimmt das Säureanhydrid vier Wasserstoffatome auf. 2 g der Substanz in 100 ccm absoluten Alkohols unter Zusatz von 20 ccm Wasser gelöst, wurden mit der 5-fachen Menge der berechneten Quantität dreiprocentigen Natriumamalgams ca. 20 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das Reducionsproduct wurde nach dem Verdampfen des Alkohols in Aether aufgenommen. Es bildet ein schweissartig riechendes Oel von der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_4$.

$C_9H_{12}O_4$. Ber. C 58.69, H 6.52.

Gef. » 59.00, » 7.23.

Sehr wahrscheinlich hat das Hydroproduct die Structur,

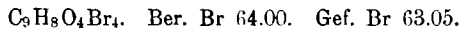


es ist das Anhydrid oder Doppellacton einer Acetondipropionsäure.

Tetrabromid.

Die Einwirkung des Broms auf das Säureanhydrid führt zu einem krystallinischen Additionsproduct von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_4$.

2 g des Anhydrids wurden mit 5 g Brom und 24 g Chloroform im Rohr 5 Stunden auf 110° erhitzt, das Reactionsproduct durch wiederholtes Abdampfen unter Zusatz von Chloroform vom Brom befreit. Der syrupartige Rückstand erstarrt, mit etwas absolutem Alkohol angerieben, grösstentheils zu einem weissen Pulver, welches aus wenig absolutem Alkohol oder verdünntem Weingeist in eigenthümlich sichelförmig gekrümmten Krystallen sich abscheidet, die bei 178° schmelzen. Die Brombestimmung entspricht hinreichend genau der Formel



Hrn. Dr. Uhlenhuth sage ich für thatkräftige Unterstützung bei Ausführung vorstehender Versuche verbindlichsten Dank.

134. O. Doebner: Ueber Glauconinsäuren, eine neue Gruppe von Chinolinfarbstoffen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 24. März.)

Mit dem Namen Glauconinsäuren (von *γλαυκός*, bläulich-glänzend) bezeichne ich eine Reihe von Farbstoffsäuren, welche durch Wechselwirkung von Anilin und *para*-Alkylderivaten des Anilins mit Brenztraubensäure und Formaldehyd sich bilden, deren Salze blauviolette Beizenfarbstoffe darstellen, die allerdings der Einwirkung des Lichtes und der Säuren gegenüber in ähnlicher Weise unbeständig sind, wie dies von anderen Chinolinfarbstoffen, insbesondere den Cyaninen und dem Chinolinroth bereits bekannt ist. Die aus Anilin entstehende Glauconinsäure ist ihrer Structur nach dem Pararosanilin $\text{HO} \cdot \text{C} : (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_3$ vergleichbar, in ähnlicher Weise wie das Chinolin-